



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 53/34, 53/83	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/51400 (43) Date de publication internationale: 19 novembre 1998 (19.11.98)
--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/02828

(22) Date de dépôt international: 7 mai 1998 (07.05.98)

(30) Données relatives à la priorité:
9700417 14 mai 1997 (14.05.97) BE(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY
(SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert
33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FAGIOLINI, Nilo
[IT/IT]; Via Della Repubblica, 9/B, I-57013 Rosig-
nano-Solvay (IT). DEPELSENAIRE, Guy [BE/BE];
Avenue des Combattants 28, B-1490 Court-Saint-Etienne
(BE). BERTEAU, Pascal [BE/BE]; Cours des 3 Fontaines
8, B-1348 Louvain-La-Neuve (BE).(74) Mandataires: ANTHOINE, Paul etc.; Solvay (Société
Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GM,
GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO
(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

(54) Title: REACTIVE POWDER COMPOSITION AND METHOD FOR PURIFYING GAS

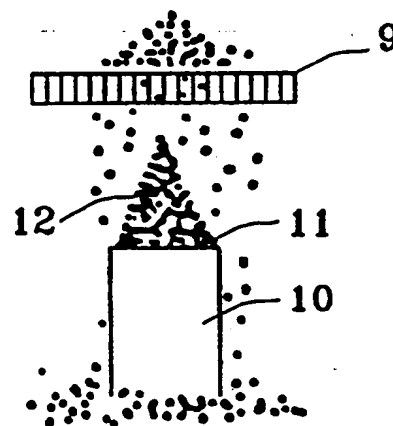
(54) Titre: COMPOSITION REACTIVE PULVERULENTE ET PROCÉDE POUR L'ÉPURATION D'UN GAZ

(57) Abstract

The invention concerns a solid reactive powder composition for purifying gas, comprising sodium bicarbonate and an inhibitor of sodium bicarbonate caking, containing coalite and/or a magnesium compound including magnesium (hydr)oxide. The invention also concerns a method for purifying gas which consists in introducing in the gas a reactive composition containing sodium bicarbonate and substantially free of silica, and in subjecting the gas to dust-extraction.

(57) Abrégé

Composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz, ladite composition comprenant du bicarbonate de sodium et un inhibiteur d'agglutination du bicarbonate de sodium, comprenant du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium. Procédé pour l'épuration d'un gaz, selon lequel on introduit dans le gaz une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium et sensiblement exempt de silice, et on soumet le gaz à un dépoussiérage.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

Composition réactive pulvérulente et procédé pour l'épuration d'un gaz

L'invention concerne l'épuration des gaz.

Elle concerne plus particulièrement une composition réactive à base de bicarbonate de sodium, utilisable pour l'épuration des gaz.

5 Les activités humaines génèrent des quantités importantes de gaz contaminés par des substances toxiques. Le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les dioxines et les furannes constituent des exemples de substances toxiques fréquemment rencontrées dans ces gaz. On les retrouve notamment, en quantités variables, dans les fumées
10 générées par les installations d'incinération de déchets ménagers ou hospitaliers et dans les fumées générées par la combustion de combustibles d'origine fossile, notamment dans les centrales thermiques de fabrication d'électricité et dans les installations centralisées de chauffage urbain. Ces fumées doivent généralement être débarrassées des ces substances toxiques, avant d'être rejetées dans
15 l'atmosphère.

Le procédé NEUTREC® [SOLVAY (Société Anonyme)] est un procédé efficace pour épurer des gaz. Selon ce procédé connu, on injecte du bicarbonate de sodium à l'état d'une poudre dans le gaz et le gaz ainsi traité est ensuite envoyé sur un filtre pour le dépoussiérer (SOLVAY S.A., brochure
20 Br. 1566a-B-1-0396).

Le bicarbonate de sodium en poudre présente une tendance naturelle à l'agglutination, ce qui constitue un désavantage. Pour lutter contre cette propriété désavantageuse du bicarbonate de sodium, on a songé à y additionner de la silice (Klein Kurt - "Grundlagen und anwendungen einer durch Flammenhydrolyse
25 gewonnenen Kieselsäure : Teil 4 : AEROSIL zur Verbesserung des Fliessverhaltens pulverförmiger Substanzen" - Seifen-Ole-Fette-Wachse - 20 Nov. 1969, p. 849-858). Du bicarbonate de sodium additionné de silice s'est toutefois révélé peu satisfaisant pour l'épuration des gaz contenant du chlorure d'hydrogène.

30 L'invention remédie à cet inconvénient, en fournissant une composition réactive pulvérulente contenant du bicarbonate de sodium, qui présente une bonne

résistance à l'agglutination et une bonne efficacité pour épurer un gaz.

En conséquence l'invention concerne une composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz, ladite composition comprenant du bicarbonate de sodium et un inhibiteur d'agglutination du bicarbonate de sodium et se caractérisant par le fait que l'inhibiteur comprend du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium.

Le coke de lignite est le produit obtenu par cokéfaction du lignite, qui est un combustible fossile solide présentant un pouvoir calorifique inférieur à 8.300 Btu/lb (19,3 kJ/g) selon la norme ASTM D 388 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 7, 1986, pages 160-161).

On entend désigner par (hydr)oxyde de magnésium, à la fois l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium ou les mélanges d'oxyde et d'hydroxyde de magnésium. Le composé de magnésium comprend avantageusement de l'hydroxycarbonate de magnésium de formule générale $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En plus du bicarbonate de sodium et de l'inhibiteur, la composition réactive selon l'invention peut éventuellement contenir d'autres constituants, par exemple du monocarbonate de sodium ou du charbon actif.

La composition réactive selon l'invention contient de préférence plus de 85 % (avantageusement au moins 90 %) en poids de bicarbonate de sodium. Sa teneur pondérale en inhibiteur est de préférence supérieure à 0,5 % (avantageusement au moins égale à 2 %) du poids de bicarbonate de sodium. En général, la teneur pondérale en inhibiteur n'excède pas 10 % (de préférence 7 %) du poids du bicarbonate de sodium. Dans le cas où l'inhibiteur comprend du coke de lignite, celui-ci est de préférence présent en une quantité pondérale supérieure à 3 % (avantageusement au moins égale à 5 %) du poids du bicarbonate de sodium. Dans le cas où l'inhibiteur comprend un composé du magnésium tel que défini plus haut, celui-ci est de préférence présent en une quantité pondérale supérieure à 1 % (avantageusement au moins égale à 2 %) du poids du bicarbonate de sodium.

Dans le cas où la composition réactive selon l'invention contient du monocarbonate de sodium (de formule générale Na_2CO_3), il est souhaitable que sa teneur pondérale en monocarbonate de sodium soit inférieure à 2 % (de préférence au maximum égale à 1 %) du poids global de bicarbonate de sodium et de monocarbonate de sodium.

Dans une forme de réalisation spécialement recommandée de la

composition selon l'invention, celle-ci présente une granulométrie définie par un diamètre moyen de particule inférieur à 50 μm (de préférence au maximum égal à 30 μm) et une pente granulométrique inférieure à 5 (de préférence au maximum égale à 3). Dans cette forme de réalisation de l'invention, le diamètre moyen (D_m) et la pente granulométrique (σ) sont définis par les relations suivantes :

$$D_m = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i} \quad , \quad \sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

dans lesquelles n_i désigne la fréquence (en poids) des particules de diamètre D_i , et D_{90} (respectivement D_{50} et D_{10}) représente le diamètre pour lequel 90 % (respectivement 50 % et 10 %) des particules de la composition réactive (exprimées en poids) ont un diamètre inférieur à D_{90} (respectivement D_{50} et D_{10}). Ces paramètres granulométriques sont définis par la méthode d'analyse par diffraction de rayons laser utilisant un appareil de mesure SYMPATEC modèle HELOS 12LA fabriqué par SYMPATEC GmbH.

Selon une autre forme de réalisation recommandée de la composition selon l'invention, celle-ci est sensiblement exempte de silice. On entend par "sensiblement exempte de silice" que la quantité de silice dans la composition réactive est insuffisante pour avoir une influence perceptible sur l'agglutination du bicarbonate de sodium, en présence d'air atmosphérique, à la température de 20 °C et à la pression atmosphérique normale. De préférence, la composition selon l'invention est rigoureusement exempte de silice. Toutes autres choses égales, la composition conforme à cette forme de réalisation de l'invention présente une efficacité optimum en tant qu'agent d'épuration des gaz.

La composition réactive selon l'invention trouve une application en tant qu'agent pour l'épuration des gaz contaminés par du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène, des oxydes de soufre (principalement du dioxyde de soufre), des oxydes d'azote (principalement de l'oxyde nitrique NO et du peroxyde d'azote NO₂), des dioxines et des furannes. Elle trouve une application spécialement avantageuse pour l'épuration des fumées générées par les incinérateurs de déchets urbains ou de déchets hospitaliers.

L'invention concerne également un procédé pour l'épuration d'un gaz, selon lequel on introduit dans le gaz une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium et on soumet ensuite le gaz à un dépoussiérage, le procédé se caractérisant en ce que la composition réactive est sensiblement exempte de silice.

Dans le procédé selon l'invention, la composition réactive est introduite à

l'état solide dans le gaz. La température du gaz est généralement supérieure à 100 °C (de préférence supérieure à 125 °C) lors de l'introduction de la composition réactive. On recommande que la température du gaz n'excède pas 800 °C, de préférence 600 °C. Des températures de 140 à 250 °C conviennent bien. La composition réactive est généralement introduite dans un courant de gaz, circulant dans une chambre de réaction. Dans celle-ci, les contaminants du gaz sont adsorbés sur les particules de bicarbonate de sodium (dans le cas de dioxines ou de furannes) ou réagissent avec celles-ci pour former des résidus solides (par exemple du chlorure ou du fluorure de sodium, du sulfate de sodium ou du nitrite et du nitrate de sodium, selon que les contaminants du gaz comprennent du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène, des oxydes de soufre ou des oxydes d'azote). Le dépoussiérage du gaz a pour fonction d'en extraire les résidus solides ainsi formés. Il peut être réalisé par tous moyens connus appropriés, par exemple par séparation mécanique dans un cyclone, par filtration à travers un tissu filtrant ou par séparation électrostatique. La filtration à travers un tissu filtrant a la préférence.

Conformément à l'invention, on a trouvé que les compositions réactives de bicarbonate de sodium, qui sont sensiblement exemptes de silice, présentent une efficacité d'épuration des gaz, supérieure à celle des compositions de bicarbonate de sodium contenant de la silice. Cette efficacité améliorée des compositions selon l'invention, vis-à-vis de celles contenant de la silice se manifeste principalement dans le cas où le dépoussiérage est opéré au moyen d'un tissu filtrant. Bien que ne souhaitant pas être liés par une explication théorique, les inventeurs pensent que cette plus grande efficacité des compositions exemptes de silice est imputable au fait que ces compositions adhèrent mieux au tissu filtrant que les compositions contenant de la silice.

Dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, la composition réactive que l'on introduit dans le gaz est conforme à la composition réactive selon l'invention, définie plus haut et comprend, à cet effet, du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium.

Le procédé selon l'invention trouve une application spécialement avantageuse pour l'épuration d'une fumée provenant de l'incinération de déchets urbains ou de déchets hospitaliers, ces déchets contenant généralement des composés chlorés et des chlorures métalliques susceptibles de générer du chlorure d'hydrogène au cours de l'incinération. Ces déchets renferment généralement

aussi des métaux lourds et des résidus soufrés, notamment du dioxyde de soufre, que l'on retrouve au moins en partie dans la fumée. Dans cette application particulière du procédé selon l'invention, le produit solide que l'on recueille du dépoussiérage comprend dès lors habituellement, en plus du chlorure de sodium, des métaux lourds à l'état métallique ou combiné, ainsi que du carbonate de sodium et du sulfate de sodium. Ce produit solide peut être traité de la manière exposée dans la demande internationale WO 93/04983 [SOLVAY (Société Anonyme)].

Le procédé selon l'invention trouve également une application pour l'épuration des fumées générées par la combustion de combustibles fossiles (gaz naturel, dérivés liquides du pétrole, houille), ces fumées étant contaminées par du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote.

Le procédé selon l'invention trouve par ailleurs une application pour l'épuration des gaz combustibles obtenus par gazéification de la houille, ces gaz étant généralement contaminés par du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène et du dioxyde de soufre.

L'intérêt de l'invention va ressortir de la description des exemples suivants, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 montre schématiquement un empilement de sacs contenant une composition réactive;

La figure 2 montre schématiquement un dispositif utilisé pour définir la fluidité d'une composition réactive, pulvérulente.

Dans ces figures, des mêmes numéros de référence désignent des éléments identiques.

Première série d'essais.

Les exemples 1 à 6 concernent des essais de stockage de compositions réactives conformes à l'invention, dans le but d'apprécier leur résistance à l'agglutination. A cet effet, dans chacun de ces exemples, une composition réactive, solide et pulvérulente a été ensachée dans 15 sacs en polyéthylène de 40 kg, que l'on a obturé hermétiquement. Les 15 sacs ont été empilés sur un support 7, de la manière représentée à la figure 1, de manière à former cinq rangs (1, 2, 3, 4, 5) de trois sacs 6 et l'empilage des sacs a été stocké dans un magasin normalement aéré et maintenu à la température ambiante. A l'issue du stockage, on a ouvert les sacs, on y a prélevé des échantillons, de manière statistique, et on a procédé à deux tests sur les échantillons prélevés. Un premier test a servi à définir la tendance à l'agglutination de la composition. Le second test a servi à

évaluer la fluidité de la composition réactive, c'est-à-dire son aptitude à s'écouler librement.

Pour le test visant à définir la tendance à l'agglutination, on a déversé les sacs sur une grille calibrée présentant des mailles rectangulaires de 12x19 mm, et on a défini le taux d'agglutination de la poudre par la relation

$$T = \frac{\text{Quantité pondérale d'agglomérats retenus sur la grille}}{\text{Poids total de poudre déversée sur la grille}} \times 100$$

Poids total de poudre déversée sur la grille

Pour le test visant à définir la fluidité de la composition réactive, on a utilisé le dispositif schématisé à la figure 2. Celui-ci comprend un tamis 9 présentant une ouverture de maille de 710 µm, disposé au-dessus d'un cylindre vertical 10 de 50 mm de diamètre. Pour le test, on a déversé la poudre à travers le tamis, on l'a recueillie sur la face horizontale supérieure 11 du cylindre 10 et on a mesuré la hauteur maximum du cône de poudre 12 formé sur la face 11 du cylindre 10. Selon ce test, la fluidité de la poudre est d'autant meilleure que la hauteur du cône 12 est petite.

Exemple 1

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium broyé et criblé, 0,48 % en poids de silice et 4,6 % en poids de coke de lignite (les teneurs en silice et en coke de lignite sont exprimées par rapport au poids de bicarbonate de sodium). Le criblage du bicarbonate de sodium a été réglé de manière que celui-ci soit à l'état de particules n'excédant pas 13 µm de diamètre, la composition réactive présentant une granulométrie définie par les caractéristiques suivantes (définies plus haut), exprimées en µm :

D10 = 7,0
D50 = 29,7
D90 = 70,3

A l'issue d'un stockage de trois mois, on a soumis la composition aux deux tests définis plus haut. On a obtenu les résultats suivants :

Tendance à l'agglutination (test sur trois échantillons) : Echantillon n° 1 : 0,50 %
Echantillon n° 2 : 2,98 %
Echantillon n° 3 : 0,11 %

Fluidité (test sur cinq échantillons) : Echantillon n° 1 : 40 mm
Echantillon n° 2 : 36 mm
Echantillon n° 3 : 40 mm
Echantillon n° 4 : 39 mm

- 7 -

Echantillon n° 5 : 38 mm

Moyenne : 39 mm

Exemple 2

On a répété les essais de l'exemple 1 avec une composition réactive
5 comprenant du bicarbonate de sodium broyé et criblé, 1,89 % en poids
d'hydroxycarbonate de magnésium et 5 % en poids de coke de lignite (les teneurs
en hydroxycarbonate de magnésium et en coke de lignite sont exprimées par
rapport au poids de bicarbonate de sodium. Le criblage du bicarbonate de sodium
a été réglé comme à l'exemple 1, de manière qu'il soit à l'état de particules
10 n'excédant pas 13 μm de diamètre, la composition réactive présentant une
granulométrie définie par les caractéristiques suivantes (définies plus haut),
exprimées en μm :

D10 = 6,6

D50 = 33,7

15 D90 = 75,4

A l'issue du stockage de trois mois, on a obtenu les résultats suivants :

Tendance à l'agglutination (test sur trois échantillons) : 0 %

Fluidité (test sur cinq échantillons) : Echantillon n° 1 : 34 mm

20 Echantillon n° 2 : 38 mm

Echantillon n° 3 : 37 mm

Echantillon n° 4 : 36 mm

Echantillon n° 5 : 39 mm

Moyenne : 37 mm

Exemple 3

On a répété les essais de l'exemple 1 avec une composition réactive
25 comprenant du bicarbonate de sodium broyé et criblé et 5,1 % en poids de coke
de lignite, la teneur en coke de lignite étant exprimée par rapport au poids de
bicarbonate de sodium. Le criblage du bicarbonate de sodium a été réglé comme à
l'exemple 1, de manière qu'il soit à l'état de particules n'excédant pas 13 μm de
30 diamètre, la composition réactive présentant une granulométrie définie par les
caractéristiques suivantes (définies plus haut), exprimées en μm :

D10 = 7,0

D50 = 35,1

D90 = 85,0

35 A l'issue du stockage de trois mois, on a obtenu les résultats suivants :

Tendance à l'agglutination (test sur trois échantillons) : 0 %

- 8 -

Fluidité (test sur cinq échantillons) : Echantillon n° 1 : 37 mm

Echantillon n° 2 : 38 mm

Echantillon n° 3 : 41 mm

Echantillon n° 4 : 40 mm

Echantillon n° 5 : 38 mm

Moyenne : 39 mm

Les exemples qui précèdent montrent que les compositions réactives conformes à l'invention supportent correctement un stockage de plusieurs mois. Une comparaison des résultats des exemples 2 et 3 avec ceux de l'exemple 1 montrent par ailleurs que l'absence de silice dans la composition réactive ne nuit pas à son aptitude au stockage.

Exemples 4 à 6

Dans les exemples 4 à 6, on a répété les essais des exemples 1 à 3 respectivement, avec une durée de stockage de six mois. Les caractéristiques des compositions sont mentionnées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	Exemples n°		
	4	5	6
Silice (%)	0,5		
Hydroxycarbonate de magnésium (%)		2	
Coke de lignite (%)	5	5	5
D10 (µm)	7,6	12,3	7,7
D50 (µm)	30,0	41,2	36,7
D90 (µm)	69,1	83,4	79,4

Les résultats obtenus à l'issue du stockage de six mois sont mentionnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

	Exemples,n°		
	4	5	6
Tendance à l'agglutination			
Echantillon n° 1	0	0	0
Echantillon n° 2	3,2	0	0
Echantillon n° 3	3,1	0	0
Echantillon n° 4	1,8	0	0
Echantillon n° 5	0	0	0
Fluidité			
Echantillon n° 1	43	29	43
Echantillon n° 2	41	30	38
Echantillon n° 3	46	29	43,5
Echantillon n° 4	44	28	45
Echantillon n° 5	43	30	41

Les exemples 4 à 6 confirment les résultats des exemples 1 à 3 en démontrant l'excellente aptitude des compositions réactives selon l'invention, exemptes de silice.

Seconde série d'essais

Les exemples 7 à 10 concernent des essais effectués dans le but de mesurer l'efficacité de compositions réactives à épurer un gaz en chlorure d'hydrogène.

- Le gaz traité dans chaque essai a été une fumée provenant d'un incinérateur de déchets ménagers, contenant du chlorure d'hydrogène et du dioxyde de soufre. On a introduit dans la fumée une quantité au moins suffisante d'une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium, pour amener sa teneur résiduelle en chlorure d'hydrogène au-dessous de 50 mg/Nm³ (Norme européenne 89/369/CEE) ou de 10 mg/Nm³ (Norme européenne 94/67/CEE ou Norme allemande 17.BIm SchV). Après addition de la composition réactive, la fumée a été filtrée sur un tissu filtrant pour la dépoussiérer.

Exemple 7 (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, la composition réactive mise en oeuvre a consisté essentiellement en bicarbonate de sodium, sans additif. En particulier, la composition réactive fut exempte de silice.

L'essai a duré 390 minutes. Durant l'essai, on a mesuré en continu le débit

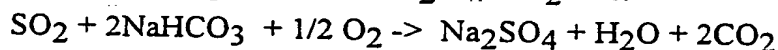
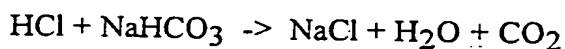
de la fumée, le débit de la composition réactive introduite dans la fumée et les teneurs de celle-ci en chlorure d'hydrogène et en dioxyde de soufre, respectivement en amont de l'ajout de la composition réactive et en aval du tissu filtrant. Au départ de ces mesures, on a calculé, d'une part, le rapport

5 stoechiométrique (R.S.) entre la quantité de bicarbonate de sodium effectivement mise en oeuvre et la quantité stoechiométrique nécessaire et, d'autre part, le taux d'épuration en chlorure d'hydrogène, celui-ci étant défini par la relation

$$\tau = \frac{\text{HCl}_i - \text{HCl}_f}{\text{HCl}_i} \times 100,$$

10 où HCl_i désigne la teneur de la fumée en chlorure d'hydrogène en amont de l'addition de la composition réactive et HCl_f désigne la teneur de la fumée en chlorure d'hydrogène en aval de ladite addition. Dans l'essai, la quantité stoechiométrique de bicarbonate de sodium est celle nécessaire pour éliminer le chlorure d'hydrogène et le dioxyde de soufre de la fumée, selon les réactions

15 théoriques suivantes :



Les résultats de l'essai (moyenne arithmétique sur les 390 minutes) sont consignés ci-dessous :

20 Fumée

Débit (Nm^3/h) : 2 378

HCl_i (mg/Nm^3) : 1 530

HCl_f (mg/Nm^3) : 9

Composition réactive :

25 Débit NaHCO_3 (kg/h) : 13

R.S. : 1,49

Taux d'épuration (%) : 99,4

Exemple 8 (non conforme à l'invention)

L'essai de l'exemple 7 a été répété avec une composition réactive constituée de bicarbonate de sodium et de silice (0,5 g de silice pour 100 g de bicarbonate de sodium). Les résultats de l'essai (qui a duré 360 minutes) sont mentionnés ci-dessous.

30

Fumée

Débit (Nm^3/h) : 1 697

35 HCl_i (mg/Nm^3) : 2 018

HCl_f (mg/Nm^3) : 39

Composition réactive

Débit NaHCO_3 (kg/h) : 26

R.S. : 3,07

Taux d'épuration (%) : 98,1

- 5 Une comparaison des résultats de l'exemple 7 (conforme à l'invention) avec ceux de l'exemple 8 (non conforme à l'invention) fait immédiatement apparaître l'intérêt d'éviter, conformément à l'invention, la présence de silice dans la composition réactive.

Exemple 9 (conforme à l'invention)

- 10 L'essai de l'exemple 7 a été répété avec une composition réactive conforme à l'invention, exempte de silice et constituée d'un mélange homogène de bicarbonate de sodium et d'hydroxycarbonate de magnésium (2 g par 100 g de bicarbonate de sodium). Les résultats de l'essai (qui a duré 67 heures) sont mentionnés ci-dessous.

15 Fumée,

Débit (Nm^3/h) : 24 000 HCl_i (mg/Nm^3) : 1 060 HCl_f (mg/Nm^3) : 32

Composition réactive:

20 Débit NaHCO_3 (kg/h) : 63,7

R.S. : 1,11

Taux d'épuration (%) : 99,0

Exemple 10

- 25 L'essai de l'exemple 7 a été répété avec une composition réactive conforme à l'invention, exempte de silice et constituée d'un mélange homogène de bicarbonate de sodium et de coke de lignite (5 g par 100 g de bicarbonate de sodium). Les résultats de l'essai (qui a duré 81 heures) sont mentionnés ci-dessous.

Fumée

30 Débit (Nm^3/h) : 24 000 HCl_i (mg/Nm^3) : 925 HCl_f (mg/Nm^3) : 46

Composition réactive :

Débit NaHCO_3 (kg/h) : 63,8

35 R.S. : 1,09

Taux d'épuration (%) : > 99,9

- 12 -

Les exemples 9 et 10 montrent l'influence positive de l'hydroxycarbonate de magnésium et du coke de lignite sur l'efficacité de la composition réactive.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz, comprenant du bicarbonate de sodium et un inhibiteur d'agglutination du bicarbonate de sodium, caractérisé en ce que l'inhibiteur comprend du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sensiblement exempte de silice.
- 3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé du magnésium comprend de l'hydroxycarbonate de magnésium.
- 4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 90 % en poids de bicarbonate de sodium et en ce que sa teneur pondérale en inhibiteur est supérieure à 0,5 % du poids de bicarbonate de sodium.
- 5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que, dans le cas où l'inhibiteur comprend un composé du magnésium, celui-ci est présent en une quantité pondérale au moins égale à 2 % du poids de bicarbonate de sodium.
- 6 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que, dans le cas où l'inhibiteur comprend du coke de lignite, celui-ci est présent en une quantité au moins égale à 5 % du poids de bicarbonate de sodium.
- 7 - Procédé pour l'épuration d'un gaz, selon lequel on introduit dans le gaz une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium et on soumet le gaz à un dépolluissage, caractérisé en ce que la composition réactive est sensiblement exempte de silice.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépolluissage comprend une filtration à travers un tissu filtrant.
- 9 - Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la composition réactive est conforme à l'une quelconque des revendications 2 à 6.
- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, pour

- 14 -

l'épuration d'un gaz en au moins un contaminant sélectionné parmi le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les dioxines et les furannes.

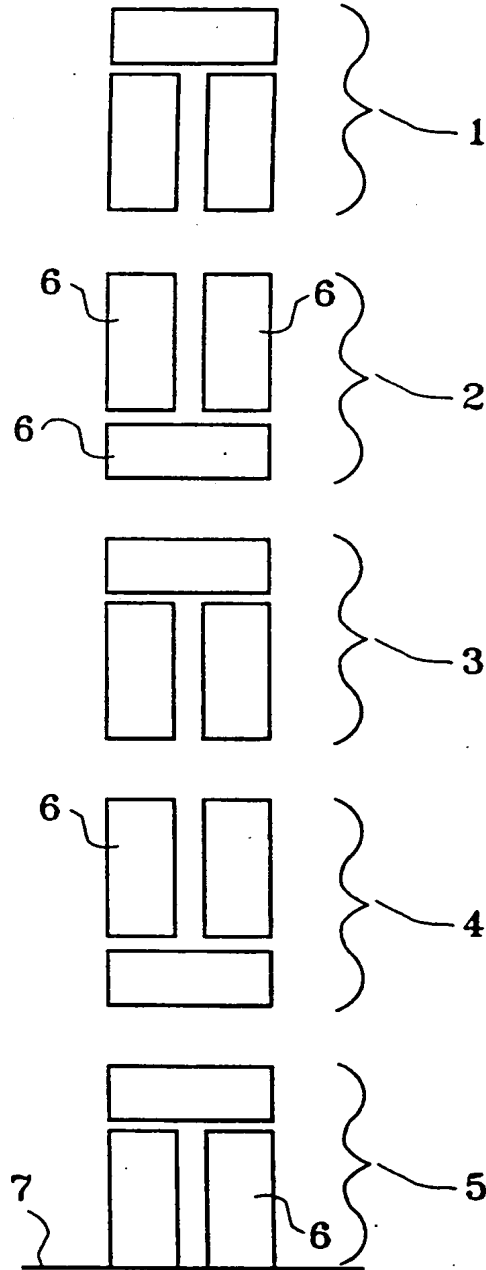


FIG. 1

514 Rec'd PCT/PTO 1 5 NOV 1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

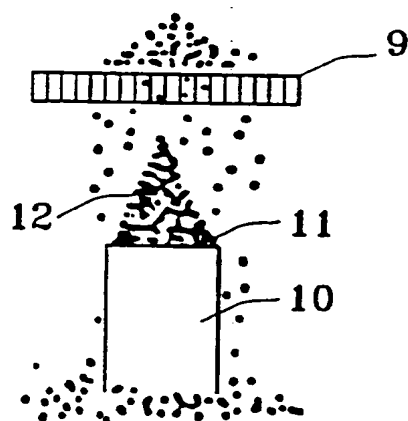


FIG. 2

514 Rec'd PCT/PTO 1 5 NOV 1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 98/02828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/34 B01D53/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 002 741 A (HOOPER RICHARD G) 26 March 1991 see abstract; claims 1-3	1,2,4,7, 10 8,9
X A	DE 41 00 645 A (REGLER HANSJOERG ; FICHEL KONRAD DR (DE)) 16 July 1992 see column 3, line 16 - column 4, line 6; claims 6-9	1,2,4,6 3,5,7-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 1998

Date of mailing of the international search report

11/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02828

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5002741 A	26-03-1991	NONE	
DE 4100645 A	16-07-1992	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman internationale No
PCT/EP 98/02828

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01D53/34 B01D53/83

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 5 002 741 A (HOOPER RICHARD G) 26 mars 1991 voir abrégé; revendications 1-3	1, 2, 4, 7, 10 8, 9
X A	DE 41 00 645 A (REGLER HANSJOERG ; FICHEL KONRAD DR (DE)) 16 juillet 1992 voir colonne 3, ligne 16 - colonne 4, ligne 6; revendications 6-9	1, 2, 4, 6 3, 5, 7-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman internationale No

PCT/EP 98/02828

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5002741 A	26-03-1991	AUCUN	
DE 4100645 A	16-07-1992	AUCUN	

*Applicants
parent
cop.*

Composition réactive pulvérulente et procédé pour l'épuration d'un gaz

L'invention concerne l'épuration des gaz.

Elle concerne plus particulièrement une composition réactive à base de bicarbonate de sodium, utilisable pour l'épuration des gaz.

5 Les activités humaines génèrent des quantités importantes de gaz contaminés par des substances toxiques. Le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les dioxines et les furannes constituent des exemples de substances toxiques fréquemment rencontrées dans ces gaz. On les retrouve notamment, en quantités variables, dans les fumées
10 générées par les installations d'incinération de déchets ménagers ou hospitaliers et dans les fumées générées par la combustion de combustibles d'origine fossile, notamment dans les centrales thermiques de fabrication d'électricité et dans les installations centralisées de chauffage urbain. Ces fumées doivent généralement être débarrassées des ces substances toxiques, avant d'être rejetées dans
15 l'atmosphère.

Le procédé NEUTREC® [SOLVAY (Société Anonyme)] est un procédé efficace pour épurer des gaz. Selon ce procédé connu, on injecte du bicarbonate de sodium à l'état d'une poudre dans le gaz et le gaz ainsi traité est ensuite envoyé sur un filtre pour le dépoussiérer (SOLVAY S.A., brochure
20 Br. 1566a-B-1-0396).

Le bicarbonate de sodium en poudre présente une tendance naturelle à l'agglutination, ce qui constitue un désavantage. Pour lutter contre cette propriété désavantageuse du bicarbonate de sodium, on a songé à y additionner de la silice (Klein Kurt - "Grundlagen und anwendungen einer durch Flammenhydrolyse
25 gewonnenen Kieselsäure : Teil 4 : AEROSIL zur Verbesserung des Fliessverhaltens pulverförmiger Substanzen" - Seifen-Ole-Fette-Wachse - 20 Nov. 1969, p. 849-858). Du bicarbonate de sodium additionné de silice s'est toutefois révélé peu satisfaisant pour l'épuration des gaz contenant du chlorure d'hydrogène.

30 L'invention remédie à cet inconvénient, en fournissant une composition réactive pulvérulente contenant du bicarbonate de sodium, qui présente une bonne

résistance à l'agglutination et une bonne efficacité pour épurer un gaz.

En conséquence l'invention concerne une composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz, ladite composition comprenant du bicarbonate de sodium et un inhibiteur d'agglutination du bicarbonate de sodium et se caractérisant par le fait que l'inhibiteur comprend du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium.

Le coke de lignite est le produit obtenu par cokéfaction du lignite, qui est un combustible fossile solide présentant un pouvoir calorifique inférieur à 8.300 Btu/lb (19,3 kJ/g) selon la norme ASTM D 388 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 7, 1986, pages 160-161).

On entend désigner par (hydr)oxyde de magnésium, à la fois l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium ou les mélanges d'oxyde et d'hydroxyde de magnésium. Le composé de magnésium comprend avantageusement de l'hydroxycarbonate de magnésium de formule générale $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En plus du bicarbonate de sodium et de l'inhibiteur, la composition réactive selon l'invention peut éventuellement contenir d'autres constituants, par exemple du monocarbonate de sodium ou du charbon actif.

La composition réactive selon l'invention contient de préférence plus de 85 % (avantageusement au moins 90 %) en poids de bicarbonate de sodium. Sa teneur pondérale en inhibiteur est de préférence supérieure à 0,5 % (avantageusement au moins égale à 2 %) du poids de bicarbonate de sodium. En général, la teneur pondérale en inhibiteur n'excède pas 10 % (de préférence 7 %) du poids du bicarbonate de sodium. Dans le cas où l'inhibiteur comprend du coke de lignite, celui-ci est de préférence présent en une quantité pondérale supérieure à 3 % (avantageusement au moins égale à 5 %) du poids du bicarbonate de sodium. Dans le cas où l'inhibiteur comprend un composé du magnésium tel que défini plus haut, celui-ci est de préférence présent en une quantité pondérale supérieure à 1 % (avantageusement au moins égale à 2 %) du poids du bicarbonate de sodium.

Dans le cas où la composition réactive selon l'invention contient du monocarbonate de sodium (de formule générale Na_2CO_3), il est souhaitable que sa teneur pondérale en monocarbonate de sodium soit inférieure à 2 % (de préférence au maximum égale à 1 %) du poids global de bicarbonate de sodium et de monocarbonate de sodium.

Dans une forme de réalisation spécialement recommandée de la

composition selon l'invention, celle-ci présente une granulométrie définie par un diamètre moyen de particule inférieur à 50 μm (de préférence au maximum égal à 30 μm) et une pente granulométrique inférieure à 5 (de préférence au maximum égale à 3). Dans cette forme de réalisation de l'invention, le diamètre moyen (D_m) et la pente granulométrique (σ) sont définis par les relations suivantes :

$$D_m = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i} \quad , \quad \sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

dans lesquelles n_i désigne la fréquence (en poids) des particules de diamètre D_i , et D_{90} (respectivement D_{50} et D_{10}) représente le diamètre pour lequel 90 % (respectivement 50 % et 10 %) des particules de la composition réactive (exprimées en poids) ont un diamètre inférieur à D_{90} (respectivement D_{50} et D_{10}). Ces paramètres granulométriques sont définis par la méthode d'analyse par diffraction de rayons laser utilisant un appareil de mesure SYMPATEC modèle HELOS 12LA fabriqué par SYMPATEC GmbH.

Selon une autre forme de réalisation recommandée de la composition selon l'invention, celle-ci est sensiblement exempte de silice. On entend par "sensiblement exempte de silice" que la quantité de silice dans la composition réactive est insuffisante pour avoir une influence perceptible sur l'agglutination du bicarbonate de sodium, en présence d'air atmosphérique, à la température de 20 °C et à la pression atmosphérique normale. De préférence, la composition selon l'invention est rigoureusement exempte de silice. Toutes autres choses égales, la composition conforme à cette forme de réalisation de l'invention présente une efficacité optimum en tant qu'agent d'épuration des gaz.

La composition réactive selon l'invention trouve une application en tant qu'agent pour l'épuration des gaz contaminés par du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène, des oxydes de soufre (principalement du dioxyde de soufre), des oxydes d'azote (principalement de l'oxyde nitrique NO et du peroxyde d'azote NO₂), des dioxines et des furannes. Elle trouve une application spécialement avantageuse pour l'épuration des fumées générées par les incinérateurs de déchets urbains ou de déchets hospitaliers.

L'invention concerne également un procédé pour l'épuration d'un gaz, selon lequel on introduit dans le gaz une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium et on soumet ensuite le gaz à un dépoussiérage, le procédé se caractérisant en ce que la composition réactive est sensiblement exempte de silice.

Dans le procédé selon l'invention, la composition réactive est introduite à

l'état solide dans le gaz. La température du gaz est généralement supérieure à 100 °C (de préférence supérieure à 125 °C) lors de l'introduction de la composition réactive. On recommande que la température du gaz n'excède pas 800 °C, de préférence 600 °C. Des températures de 140 à 250 °C conviennent bien. La composition réactive est généralement introduite dans un courant de gaz, circulant dans une chambre de réaction. Dans celle-ci, les contaminants du gaz sont adsorbés sur les particules de bicarbonate de sodium (dans le cas de dioxines ou de furannes) ou réagissent avec celles-ci pour former des résidus solides (par exemple du chlorure ou du fluorure de sodium, du sulfate de sodium ou du nitrite et du nitrate de sodium, selon que les contaminants du gaz comprennent du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène, des oxydes de soufre ou des oxydes d'azote). Le dépoussiérage du gaz a pour fonction d'en extraire les résidus solides ainsi formés. Il peut être réalisé par tous moyens connus appropriés, par exemple par séparation mécanique dans un cyclone, par filtration à travers un tissu filtrant ou par séparation électrostatique. La filtration à travers un tissu filtrant a la préférence.

Conformément à l'invention, on a trouvé que les compositions réactives de bicarbonate de sodium, qui sont sensiblement exemptes de silice, présentent une efficacité d'épuration des gaz, supérieure à celle des compositions de bicarbonate de sodium contenant de la silice. Cette efficacité améliorée des compositions selon l'invention, vis-à-vis de celles contenant de la silice se manifeste principalement dans le cas où le dépoussiérage est opéré au moyen d'un tissu filtrant. Bien que ne souhaitant pas être liés par une explication théorique, les inventeurs pensent que cette plus grande efficacité des compositions exemptes de silice est imputable au fait que ces compositions adhèrent mieux au tissu filtrant que les compositions contenant de la silice.

Dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, la composition réactive que l'on introduit dans le gaz est conforme à la composition réactive selon l'invention, définie plus haut et comprend, à cet effet, du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium.

Le procédé selon l'invention trouve une application spécialement avantageuse pour l'épuration d'une fumée provenant de l'incinération de déchets urbains ou de déchets hospitaliers, ces déchets contenant généralement des composés chlorés et des chlorures métalliques susceptibles de générer du chlorure d'hydrogène au cours de l'incinération. Ces déchets renferment généralement

aussi des métaux lourds et des résidus soufrés, notamment du dioxyde de soufre, que l'on retrouve au moins en partie dans la fumée. Dans cette application particulière du procédé selon l'invention, le produit solide que l'on recueille du dépoussiérage comprend dès lors habituellement, en plus du chlorure de sodium, des métaux lourds à l'état métallique ou combiné, ainsi que du carbonate de sodium et du sulfate de sodium. Ce produit solide peut être traité de la manière exposée dans la demande internationale WO 93/04983 [SOLVAY (Société Anonyme)].

Le procédé selon l'invention trouve également une application pour l'épuration des fumées générées par la combustion de combustibles fossiles (gaz naturel, dérivés liquides du pétrole, houille), ces fumées étant contaminées par du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote.

Le procédé selon l'invention trouve par ailleurs une application pour l'épuration des gaz combustibles obtenus par gazéification de la houille, ces gaz étant généralement contaminés par du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène et du dioxyde de soufre.

L'intérêt de l'invention va ressortir de la description des exemples suivants, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 montre schématiquement un empilement de sacs contenant une composition réactive;

La figure 2 montre schématiquement un dispositif utilisé pour définir la fluidité d'une composition réactive, pulvérulente.

Dans ces figures, des mêmes numéros de référence désignent des éléments identiques.

Première série d'essais.

Les exemples 1 à 6 concernent des essais de stockage de compositions réactives conformes à l'invention, dans le but d'apprécier leur résistance à l'agglutination. A cet effet, dans chacun de ces exemples, une composition réactive, solide et pulvérulente a été ensachée dans 15 sacs en polyéthylène de 40 kg, que l'on a obturé hermétiquement. Les 15 sacs ont été empilés sur un support 7, de la manière représentée à la figure 1, de manière à former cinq rangs (1, 2, 3, 4, 5) de trois sacs 6 et l'empilage des sacs a été stocké dans un magasin normalement aéré et maintenu à la température ambiante. A l'issue du stockage, on a ouvert les sacs, on y a prélevé des échantillons, de manière statistique, et on a procédé à deux tests sur les échantillons prélevés. Un premier test a servi à définir la tendance à l'agglutination de la composition. Le second test a servi à

évaluer la fluidité de la composition réactive, c'est-à-dire son aptitude à s'écouler librement.

Pour le test visant à définir la tendance à l'agglutination, on a déversé les sacs sur une grille calibrée présentant des mailles rectangulaires de 12x19 mm, et on a défini le taux d'agglutination de la poudre par la relation

$$T = \frac{\text{Quantité pondérale d'agglomérats retenus sur la grille}}{\text{Poids total de poudre déversée sur la grille}} \times 100$$

Poids total de poudre déversée sur la grille

Pour le test visant à définir la fluidité de la composition réactive, on a utilisé le dispositif schématisé à la figure 2. Celui-ci comprend un tamis 9 présentant une ouverture de maille de 710 µm, disposé au-dessus d'un cylindre vertical 10 de 50 mm de diamètre. Pour le test, on a déversé la poudre à travers le tamis, on l'a recueillie sur la face horizontale supérieure 11 du cylindre 10 et on a mesuré la hauteur maximum du cône de poudre 12 formé sur la face 11 du cylindre 10. Selon ce test, la fluidité de la poudre est d'autant meilleure que la hauteur du cône 12 est petite.

Exemple 1

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium broyé et criblé, 0,48 % en poids de silice et 4,6 % en poids de coke de lignite (les teneurs en silice et en coke de lignite sont exprimées par rapport au poids de bicarbonate de sodium). Le criblage du bicarbonate de sodium a été réglé de manière que celui-ci soit à l'état de particules n'excédant pas 13 µm de diamètre, la composition réactive présentant une granulométrie définie par les caractéristiques suivantes (définies plus haut), exprimées en µm :

$$\begin{aligned} D_{10} &= 7,0 \\ D_{50} &= 29,7 \\ D_{90} &= 70,3 \end{aligned}$$

A l'issue d'un stockage de trois mois, on a soumis la composition aux deux tests définis plus haut. On a obtenu les résultats suivants :

Tendance à l'agglutination (test sur trois échantillons) : Echantillon n° 1 : 0,50 %
Echantillon n° 2 : 2,98 %
Echantillon n° 3 : 0,11 %

Fluidité (test sur cinq échantillons) : Echantillon n° 1 : 40 mm
Echantillon n° 2 : 36 mm
Echantillon n° 3 : 40 mm
Echantillon n° 4 : 39 mm

Echantillon n° 5 : 38 mm

Moyenne : 39 mm

Exemple 2

On a répété les essais de l'exemple 1 avec une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium broyé et criblé, 1,89 % en poids d'hydroxycarbonate de magnésium et 5 % en poids de coke de lignite (les teneurs en hydroxycarbonate de magnésium et en coke de lignite sont exprimées par rapport au poids de bicarbonate de sodium. Le criblage du bicarbonate de sodium a été réglé comme à l'exemple 1, de manière qu'il soit à l'état de particules n'excédant pas 13 μm de diamètre, la composition réactive présentant une granulométrie définie par les caractéristiques suivantes (définies plus haut), exprimées en μm :

$$D_{10} = 6,6$$

$$D_{50} = 33,7$$

$$D_{90} = 75,4$$

A l'issue du stockage de trois mois, on a obtenu les résultats suivants :

Tendance à l'agglutination (test sur trois échantillons) : 0 %

Fluidité (test sur cinq échantillons) : Echantillon n° 1 : 34 mm

Echantillon n° 2 : 38 mm

Echantillon n° 3 : 37 mm

Echantillon n° 4 : 36 mm

Echantillon n° 5 : 39 mm

Moyenne : 37 mm

Exemple 3

On a répété les essais de l'exemple 1 avec une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium broyé et criblé et 5,1 % en poids de coke de lignite, la teneur en coke de lignite étant exprimée par rapport au poids de bicarbonate de sodium. Le criblage du bicarbonate de sodium a été réglé comme à l'exemple 1, de manière qu'il soit à l'état de particules n'excédant pas 13 μm de diamètre, la composition réactive présentant une granulométrie définie par les caractéristiques suivantes (définies plus haut), exprimées en μm :

$$D_{10} = 7,0$$

$$D_{50} = 35,1$$

$$D_{90} = 85,0$$

A l'issue du stockage de trois mois, on a obtenu les résultats suivants :

Tendance à l'agglutination (test sur trois échantillons) : 0 %

Fluidité (test sur cinq échantillons) : Echantillon n° 1 : 37 mm

Echantillon n° 2 : 38 mm

Echantillon n° 3 : 41 mm

Echantillon n° 4 : 40 mm

Echantillon n° 5 : 38 mm

Moyenne : 39 mm

Les exemples qui précèdent montrent que les compositions réactives conformes à l'invention supportent correctement un stockage de plusieurs mois. Une comparaison des résultats des exemples 2 et 3 avec ceux de l'exemple 1 montrent par ailleurs que l'absence de silice dans la composition réactive ne nuit pas à son aptitude au stockage.

Exemples 4 à 6

Dans les exemples 4 à 6, on a répété les essais des exemples 1 à 3 respectivement, avec une durée de stockage de six mois. Les caractéristiques des compositions sont mentionnées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	Exemples n°		
	4	5	6
Silice (%)	0,5		
Hydroxycarbonate de magnésium (%)		2	
Coke de lignite (%)	5	5	5
D10 (µm)	7,6	12,3	7,7
D50 (µm)	30,0	41,2	36,7
D90 (µm)	69,1	83,4	79,4

Les résultats obtenus à l'issue du stockage de six mois sont mentionnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

	Exemples n°		
	4	5	6
Tendance à l'agglutination			
Echantillon n° 1	0	0	0
Echantillon n° 2	3,2	0	0
Echantillon n° 3	3,1	0	0
Echantillon n° 4	1,8	0	0
Echantillon n° 5	0	0	0
Fluidité			
Echantillon n° 1	43	29	43
Echantillon n° 2	41	30	38
Echantillon n° 3	46	29	43,5
Echantillon n° 4	44	28	45
Echantillon n° 5	43	30	41

Les exemples 4 à 6 confirment les résultats des exemples 1 à 3 en démontrant l'excellente aptitude des compositions réactives selon l'invention, exemptes de silice.

Seconde série d'essais

Les exemples 7 à 10 concernent des essais effectués dans le but de mesurer l'efficacité de compositions réactives à épurer un gaz en chlorure d'hydrogène.

Le gaz traité dans chaque essai a été une fumée provenant d'un incinérateur de déchets ménagers, contenant du chlorure d'hydrogène et du dioxyde de soufre. On a introduit dans la fumée une quantité au moins suffisante d'une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium, pour amener sa teneur résiduelle en chlorure d'hydrogène au-dessous de 50 mg/Nm³ (Norme européenne 89/369/CEE) ou de 10 mg/Nm³ (Norme européenne 94/67/CEE ou Norme allemande 17.BIm SchV). Après addition de la composition réactive, la fumée a été filtrée sur un tissu filtrant pour la dépoussiérer.

Exemple 7 (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, la composition réactive mise en oeuvre a consisté essentiellement en bicarbonate de sodium, sans additif. En particulier, la composition réactive fut exempte de silice.

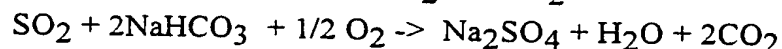
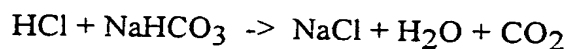
L'essai a duré 390 minutes. Durant l'essai, on a mesuré en continu le débit

de la fumée, le débit de la composition réactive introduite dans la fumée et les teneurs de celle-ci en chlorure d'hydrogène et en dioxyde de soufre, respectivement en amont de l'ajout de la composition réactive et en aval du tissu filtrant. Au départ de ces mesures, on a calculé, d'une part, le rapport

5 stoechiométrique (R.S.) entre la quantité de bicarbonate de sodium effectivement mise en oeuvre et la quantité stoechiométrique nécessaire et, d'autre part, le taux d'épuration en chlorure d'hydrogène, celui-ci étant défini par la relation

$$\tau = \frac{\text{HCl}_i - \text{HCl}_f}{\text{HCl}_i} \times 100,$$

- 10 où HCl_i désigne la teneur de la fumée en chlorure d'hydrogène en amont de l'addition de la composition réactive et HCl_f désigne la teneur de la fumée en chlorure d'hydrogène en aval de ladite addition. Dans l'essai, la quantité stoechiométrique de bicarbonate de sodium est celle nécessaire pour éliminer le chlorure d'hydrogène et le dioxyde de soufre de la fumée, selon les réactions
- 15 théoriques suivantes :



Les résultats de l'essai (moyenne arithmétique sur les 390 minutes) sont consignés ci-dessous :

20 Fumée

Débit (Nm^3/h) : 2 378

HCl_i (mg/Nm^3) : 1 530

HCl_f (mg/Nm^3) : 9

Composition réactive :

25 Débit NaHCO_3 (kg/h) : 13

R.S. : 1,49

Taux d'épuration (%) : 99,4

Exemple 8 (non conforme à l'invention)

- L'essai de l'exemple 7 a été répété avec une composition réactive constituée de bicarbonate de sodium et de silice (0,5 g de silice pour 100 g de bicarbonate de sodium). Les résultats de l'essai (qui a duré 360 minutes) sont mentionnés ci-dessous.
- 30

Fumée

Débit (Nm^3/h) : 1 697

35 HCl_i (mg/Nm^3) : 2 018

HCl_f (mg/Nm^3) : 39

Composition réactive

Débit NaHCO_3 (kg/h) :	26
R.S. :	3,07
Taux d'épuration (%) :	98,1

- 5 Une comparaison des résultats de l'exemple 7 (conforme à l'invention) avec ceux de l'exemple 8 (non conforme à l'invention) fait immédiatement apparaître l'intérêt d'éviter, conformément à l'invention, la présence de silice dans la composition réactive.

Exemple 9 (conforme à l'invention)

- 10 L'essai de l'exemple 7 a été répété avec une composition réactive conforme à l'invention, exempte de silice et constituée d'un mélange homogène de bicarbonate de sodium et d'hydroxycarbonate de magnésium (2 g par 100 g de bicarbonate de sodium). Les résultats de l'essai (qui a duré 67 heures) sont mentionnés ci-dessous.

15 Fumée,

Débit (Nm^3/h) :	24 000
HCl_i (mg/Nm^3) :	1 060
HCl_f (mg/Nm^3) :	32

Composition réactive:

- 20 Débit NaHCO_3 (kg/h) : 63,7
R.S. : 1,11
Taux d'épuration (%) : 99,0

Exemple 10

- 25 L'essai de l'exemple 7 a été répété avec une composition réactive conforme à l'invention, exempte de silice et constituée d'un mélange homogène de bicarbonate de sodium et de coke de lignite (5 g par 100 g de bicarbonate de sodium). Les résultats de l'essai (qui a duré 81 heures) sont mentionnés ci-dessous.

Fumée

- 30 Débit (Nm^3/h) : 24 000
 HCl_i (mg/Nm^3) : 925
 HCl_f (mg/Nm^3) : 46

Composition réactive :

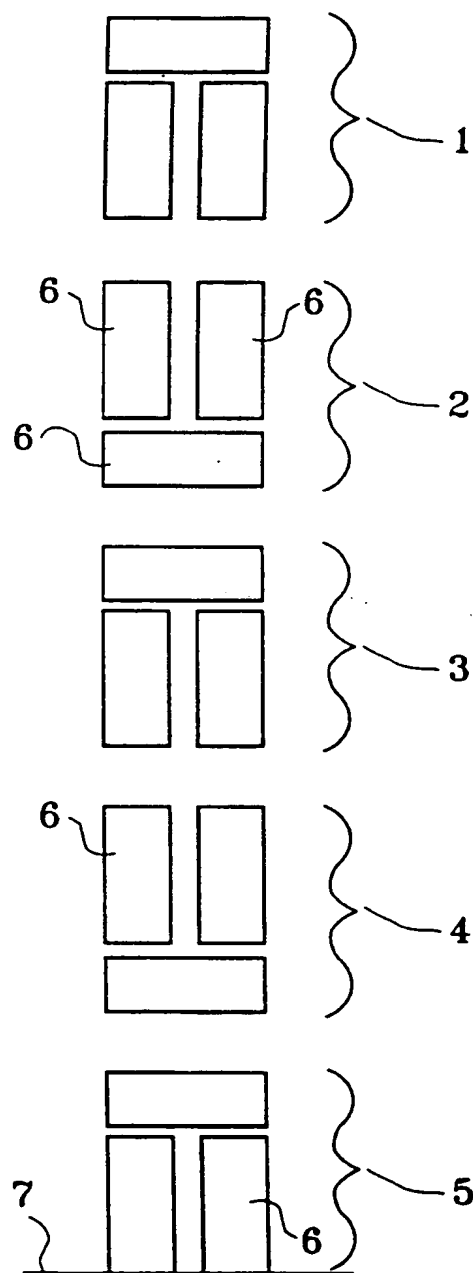
- 35 Débit NaHCO_3 (kg/h) : 63,8
R.S. : 1,09
Taux d'épuration (%) : > 99,9

Les exemples 9 et 10 montrent l'influence positive de l'hydroxycarbonate de magnésium et du coke de lignite sur l'efficacité de la composition réactive.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz, comprenant du bicarbonate de sodium et un inhibiteur d'agglutination du bicarbonate de sodium, caractérisé en ce que l'inhibiteur comprend du coke de lignite et/ou un composé du magnésium comprenant de l'(hydr)oxyde de magnésium.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sensiblement exempte de silice.
- 3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé du magnésium comprend de l'hydroxycarbonate de magnésium.
- 4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 90 % en poids de bicarbonate de sodium et en ce que sa teneur pondérale en inhibiteur est supérieure à 0,5 % du poids de bicarbonate de sodium.
- 5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que, dans le cas où l'inhibiteur comprend un composé du magnésium, celui-ci est présent en une quantité pondérale au moins égale à 2 % du poids de bicarbonate de sodium.
- 6 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que, dans le cas où l'inhibiteur comprend du coke de lignite, celui-ci est présent en une quantité au moins égale à 5 % du poids de bicarbonate de sodium.
- 7 - Procédé pour l'épuration d'un gaz, selon lequel on introduit dans le gaz une composition réactive comprenant du bicarbonate de sodium et on soumet le gaz à un dépoussiérage, caractérisé en ce que la composition réactive est sensiblement exempte de silice.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépoussiérage comprend une filtration à travers un tissu filtrant.
- 9 - Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la composition réactive est conforme à l'une quelconque des revendications 2 à 6.
- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, pour

l'épuration d'un gaz en au moins un contaminant sélectionné parmi le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les dioxines et les furannes.

**FIG. 1**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

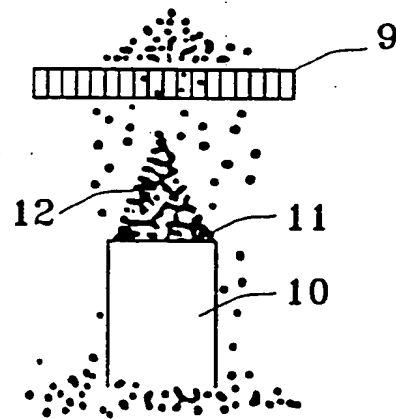


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 98/02828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/34 B01D53/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 002 741 A (HOOPER RICHARD G) 26 March 1991 see abstract; claims 1-3	1, 2, 4, 7, 10
A	---	8, 9
X	DE 41 00 645 A (REGLER HANSJOERG ; FICHEL KONRAD DR (DE)) 16 July 1992 see column 3, line 16 - column 4, line 6; claims 6-9	1, 2, 4, 6
A	-----	3, 5, 7-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 1998

Date of mailing of the international search report

11/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 98/02828

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5002741	A	26-03-1991	NONE	
DE 4100645	A	16-07-1992	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman internationale No

PCT/EP 98/02828

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01D53/34 B01D53/83

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 002 741 A (HOOPER RICHARD G) 26 mars 1991 voir abrégé; revendications 1-3	1, 2, 4, 7, 10
A	---	8, 9
X	DE 41 00 645 A (REGLER HANSJOERG ; FICHEL KONRAD DR (DE)) 16 juillet 1992 voir colonne 3, ligne 16 - colonne 4, ligne 6; revendications 6-9	1, 2, 4, 6
A	-----	3, 5, 7-10



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman internationale No

PCT/EP 98/02828

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5002741 A	26-03-1991	AUCUN	
DE 4100645 A	16-07-1992	AUCUN	